

①⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

①① 特許出願公開
昭59—198526

⑤① Int. Cl.³
G 11 B 5/64

識別記号

庁内整理番号
7350—5D

④③ 公開 昭和59年(1984)11月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤④ 磁気記録媒体

1号ティーディーケイ株式会社
内

②① 特 願 昭58—73531

⑦② 発 明 者 木下操

②② 出 願 昭58(1983)4月26日

東京都中央区日本橋一丁目13番

⑦③ 発 明 者 泉俊明

1号ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番

内

1号ティーディーケイ株式会社

⑦① 出 願 人 ティーディーケイ株式会社

内

東京都中央区日本橋1丁目13番

⑦④ 発 明 者 野口潔

1号

東京都中央区日本橋一丁目13番

⑦④ 代 理 人 弁理士 石井陽一

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 長尺の基体上に磁性薄膜層を形成してなる磁気記録媒体において、基体の長手方向と、基体主面の法線方向とではられる平面上で、方向をかえながら保磁力を測定したとき、

$$(H_{c\max} - H_{c\min}) / H_c(0) \leq 0.6$$

[ここに、 $H_{c\max}$ は保磁力の最大値、 $H_{c\min}$ は保磁力の最小値、 $H_c(0)$ は基体の長手方向における保磁力を表わす。]

なる関係を有することを特徴とする磁気記録媒体。

2. 磁性薄膜層が、Co、あるいは Co と Ni、Cr および O の 1 ~ 3 種を主成分とする特許請求の範囲第 1 項に記載の磁気記録媒体。

3. 磁性薄膜層が、Ni を含み、Co / Ni

の重量比が 1.5 以上である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の磁気記録媒体。

4. 磁性薄膜層が、Cr を含み、Cr / (Co または Co + Ni) の重量比が 0.001 ~ 0.1 である特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

5. 磁性薄膜層が、O を含み、O / (Co または Co + Ni) の原子比が 0.45 以下である特許請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

6. O / (Co または Co + Ni) の原子比が 0.02 ~ 0.3 である特許請求の範囲第 5 項に記載の磁気記録媒体。

7. 磁性薄膜層の厚さが、0.05 ~ 0.5 μm である特許請求の範囲第 1 項ないし第 6 項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

8. 磁性薄膜層が、基体主面の法線に対して傾斜した柱状結晶粒の集合体からなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 7 項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

9. 柱状結晶粒の基体側の部分の基体主面の法線に対する傾斜角が、柱状結晶粒の基体と反対側の部分の基体主面の法線に対する傾斜角よりも大きい特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の磁気記録媒体'。

10. $(H_{c \max} - H_{c \min}) / H_c(0) \leq 0.4$ である特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の磁気記録媒体。

粒の集合体として形成される。

そして、Co, Ni等は、柱状結晶粒中に存在し、また、必要に応じ導入されるOは、柱状結晶粒の表面に、酸化物を形成して存在するものである。

しかし、このような磁性薄膜層は、基体の長手方向、すなわち媒体の走行方向に形状異方性をもつために、媒体の走行方向の正逆のいかんにより、入出力特性に大きな差を生じるという欠点がある。

そこで、本発明者らは、先に、このような入出力差のない媒体として、基体の長手方向と、基体主面の法線方向とではられる平面上で、方向をかえながら保磁力を測定したとき、

$$(H_{c \max} - H_{c \min}) / H_c(0) \leq 0.9$$

〔ここに、 $H_{c \max}$ は保磁力の最大値、 $H_{c \min}$ は保磁力の最小値、 $H_c(0)$ は基体の長手方向における保磁力を表わす。〕

なる関係を有することを特徴とする磁気記録媒体を提案している。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、磁気記録媒体、特にいわゆる斜め蒸着法による連続薄膜型の磁性層を有する磁気記録媒体に関する。

先行技術とその問題点

ビデオ用、オーディオ用等の磁気記録媒体として、テープ化して巻回したときのコンパクト性から、長尺の基体上に、連続薄膜型の磁性層を有するものの開発が活発に行われている。

このような連続薄膜型の媒体の磁性薄膜層としては、特性上、基体法線に対し所定の傾斜角にて蒸着を行う、いわゆる斜め蒸着法によって形成したCo、Co-Ni、Co-O、Co-Ni-O系等の蒸着膜が最も好適である。

このような斜め蒸着法による磁性薄膜層は、基体主面の法線に対して傾斜し、その長手方向径が磁性薄膜層厚さ方向全域に及ぶ、柱状結晶

しかし、上記 $(H_{c \max} - H_{c \min}) / H_c(0)$ が0.9以下であっても、0.6以下とならないと耐食性の点で実用に耐えないということが判明した。

II 発明の目的

本発明の主たる目的は、媒体の走行方向の正逆に対し、入出力差が少なく、かつきわめて良好な耐食性を示す磁気記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、

長尺の基体上に磁性薄膜層を形成してなる磁気記録媒体において、基体の長手方向と、基体主面の法線方向とではられる平面上で、方向をかえながら保磁力を測定したとき、

$$(H_{c \max} - H_{c \min}) / H_c(0) \leq 0.6$$

〔ここに、 $H_{c \max}$ は保磁力の最大値、 $H_{c \min}$ は保磁力の最小値、 $H_c(0)$ は基体の長手

方向における保磁力を表わす。]

なる関係を有することを特徴とする磁気記録媒体である。

なお、従来公知の文献や製品には、 $(H_{c\max} - H_{c\min}) / H_c(0)$ が 0.6 以下のものはない。

III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の磁気記録媒体は、基体上に磁性薄膜層を有する。

本発明における磁性薄膜層は、Co, Co-Ni, Co-Cr, Co-Ti, Co-Mo, Co-V, Co-W, Co-Re, Co-Ru, Co-Mn, Co-Fe, Fe等の公知の種々の組成であってよく、その形成法も、蒸着、イオンプレーティング等が使用できる。

ただ、本発明の効果が最も大きいのは、Coを主成分とし、これに必要に応じNi, Cr,

らである。

このような場合、Cr/Co (Niが含まれない場合) あるいはCr/(Co+Ni)の重量比は、0.001~0.1であることが好ましい。

そして、Cr/CoあるいはCr/(Co+Ni)の重量比は、0.005~0.05であると、より一層好ましい結果を得る。

なお、このような磁性薄膜層中には、さらに他の微量成分、特に遷移元素、例えばFe, Mn, V, Zr, Nb, Ta, Ti, Zn, Mo, W, Cu等が含まれていてもよい。

このような磁性薄膜層は、通常、0.05~0.5 μ m、より好ましくは、0.07~0.3 μ mの厚さに形成される。

このような磁性薄膜層は、通常、基体主面の法線に対して傾斜した柱状結晶粒の集合体からなることが好ましい。

このような場合、柱状結晶粒は、基体の主面の法線に対して、30°以上の角度で傾斜して

Oのうちの1~3種が含有される組成の磁性層を有する場合である。

すなわち、Co単独からなってもよく、CoとNiからなってもよい。Co+Niである場合、Co/Niの重量比は、1.5以上であることが好ましい。

さらに、CoまたはCo+Niに加え、Oが含まれていてもよい。Oが含まれたときには、電磁変換特性や走行耐久性の点で、より好ましい結果をうる。

このような場合、O/Co (Niが含まれない場合) あるいはO/(Co+Ni)の原子比は0.45以下、特に0.02~0.3であることが好ましい。

一方、磁性薄膜層中には、Co, Co+Ni, Co+OあるいはCo+Ni+Oに加え、Crが含有されると、より一層好ましい結果を得る。

これは、電磁変換特性が向上し、出力およびS/N比が向上し、さらに膜強度が向上するか

いることが好ましい。

また、各柱状結晶粒は、磁性薄膜層の厚さ方向全域に亘る長さを持ち、その短径は、50~500 \AA 程度とされる。

そして、柱状結晶粒の基体側の部分の基体主面の法線に対する傾斜角は、柱状結晶粒の基体と反対側の部分の基体主面の法線に対する傾斜角よりも大きいことが好ましい。

そして、CoおよびNi, Cr等は、この結晶粒内に存在し、Oは各柱状結晶粒の表面に主として存在するものである。

このような前提の下で、基体の長手方向と、基体主面の法線方向とではられる平面上で、方向をかえながら保磁力を測定したとき、 $H_{c\max}$ と $H_{c\min}$ と $H_c(0)$ とは、

$(H_{c\max} - H_{c\min}) / H_c(0) \leq 0.6$ でなければならない。

この値が0.9をこえると、媒体の走行方向をかえたとき、2dB以上の大きな入出力差を生じてしまい、実用に耐えない。

そして、この値が0.6以下となると、走行の正逆に対する入出力差がきわめて小さくなる。

また、この値が0.6をこえると、耐食性が臨界的に低下して、実用に耐えなくなる。

そして、この値が0.4以下となると、走行の正逆に対する入出力差がきわめて小さくなり、また耐食性がきわめて高いものとなる。

このような磁性薄膜層を形成する基体は、長尺でかつ非磁性のものでありさえすれば特に制限はなく、特に可とう性の基体、特にポリエステル、ポリイミド等の樹脂製のものであることが好ましい。

また、その厚さは、種々のものであってよいが、特に5~20 μ mであることが好ましい。

この場合、基体の磁性薄膜層形成面の裏面には、公知の種々のバックコート層が形成されていてもよい。

そして、その磁性薄膜層形成面の裏面の表面あらさ高さのRMS値は、0.05 μ m以上で

筒状のキャンを用い、これに蒸着マスクを介在させて、基体主面の法線に対し、90~20°、より好ましくは90~40°の入射角となるように、成膜に際し入射角を漸次減少させるのがよい。

このような場合、上記のような保磁力の角度依存性をもたせるには、例えば、基体の送り方向と直角な方向、すなわち基体の巾方向に、ハースないしルツボを複数個配置して、その蒸発レートをかえることによる等の方法がある。

なお、これ以外の蒸着条件には特に制限はない。

すなわち、蒸着雰囲気は、通常と同様、アルゴン、ヘリウム、真空等の不活性雰囲気とし、 $10^{-5} \times 10^0$ Pa程度の圧力とし、また、蒸着距離、基体搬送方向、キャンやマスクの構造、配置等は公知の条件と同様にすればよい。

ただ、蒸着雰囲気中には酸素を含有させて、電磁変換特性を向上し、耐食性等を向上させる

あることが好ましい。

これにより、走行性が向上する。

なお、基体と磁性薄膜層との間には、必要に応じ、公知の各種下地層を介在させることもできる。

また、磁性薄膜層上に各種トップコート層を形成してもよい。

なお、もし必要であるならば、磁性層を複数に分割して、その間に非磁性層を介在させてもよい。

このような磁性薄膜層の形成は、蒸着、電界蒸着、イオンプレーティング等を用いることができるが、いわゆる斜め蒸着法によって形成されることが好ましい。

この場合、基体主面の法線に対する、蒸着物質の入射角の最小値は、20°以上とすることが好ましい。

入射角が20°未満となると、電磁変換特性が低下する。

そして、通常は、蒸着に際しては蒸着用の円

ことが好ましい。

また、蒸着中の任意の時期には、種々の方法により、酸素を磁性薄膜層中に導入することができる。

そして、磁性薄膜層形成後にも、各種酸化処理を行うことができる。

さらに、磁性薄膜形成後に熱処理を行うと、より好ましい結果をうる。

IV 発明の具体的作用効果

本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用、オーディオ用、計算機用等の媒体として有用である。

本発明によれば耐食性がきわめて良好となり、特性劣化がきわめて少ない。

この場合、本発明と異なり、 $(H_{c \max} - H_{c \min}) / H_c(0)$ が0.6をこえると、臨界的に耐食性が低下してしまう。

また、本発明によれば、媒体の走行方向の正逆による入出力差もきわめて小さくなる。

V 発明の具体的実施例

以下に本発明の具体的実施例について詳細に説明する。

実施例

Co, Co/Niの重量比が4/1である合金、およびCo/Ni/Crの重量比が65/30/5である合金を用い、1.0 μ m厚のポリエチレンテレフタレート製の長尺フィルム基体(巾100mm)上に、斜め蒸着法により、0.15 μ m厚の磁性薄膜層を形成した。

基体はキャンにて連続搬送し、蒸着物質の入射角を90 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ に遞減した。また、蒸発源とキャンの距離は200mmとした。そして、蒸着は $P = 5 \times 10^{-3}$ Pa、およびこれに $P = 2 \times 10^{-1}$ Paの酸素を導入した雰囲気で行った。

この場合、ハースの容湯面積を25cm²とし、基体中央部と、これから基体巾方向に200mmはなれた2点に1基ずつ、計3個のハースを配置した。

次に、各サンプルを1/2インチ巾に切断し、中央部から得られたテープを、市販のVHS型ビデオデッキに搭載して、両走行方向の4.5MHzにおける入出力を測定し、その最大値の差をもとめた。

結果を表1に示す。

また、各サンプルを60 $^{\circ}$ 、相対湿度90%にて7日間放置し、1cm²あたりの α 相 ϕ m/ ϕ m(%)を測定した。

結果を表1に示す。

スを配置した。

これら3個のハースからの蒸発レートのうち、基体端部方向両ハースの蒸発レートは同一とし、端部方向ハースと中心ハースの蒸発レートの比を下記表1のようにかえて、蒸着を行った。

次いで、各サンプルに対し、空気中で、85 $^{\circ}$ C、1時間の熱処理を行った。

各サンプルとも、磁性層は、磁性層の厚さ方向全域に亘る長さを持ち、基体法線に対し傾斜した柱状結晶粒の集合体からなり、柱状結晶粒の基体側部分の基体法線に対する傾斜角は、表層側部分のそれより大きいものであった。

また、各サンプルの酸素量は、雰囲気中にO₂を導入したもので、O/(CoまたはCo+Ni)=18~20%、O₂を導入しないもので、約1%であった。

このようにして作製されたサンプルの(Hc_{max}-Hc_{min})/Hc(0)が表1に示される。

表 1

サンプル No.	組 成	雰囲気中 O ₂	蒸 発 レ ー ト 比 端 部 / 中 心	$\frac{H_{c\max} - H_{c\min}}{H_c(0)}$	入出力差 (dB)	$-\frac{\Delta \phi_m}{\phi_m}$ (%)
1 (比較)	C o / N i	なし	0 / 1	1 . 2	2 . 3	4 0 . 3
2 (比較)	"	あり	0 / 1	1 . 0	0 . 8	2 0 . 5
3 (比較)	"	"	1 / 0	0 . 7	0 . 3	2 . 5
4	"	"	5 / 1	0 . 6	0 . 2	0 . 4
5	"	"	3 / 1	0 . 4	0 . 1	0 . 1
6	"	"	2 / 1	0 . 3	0 . 1	0 . 1
7 (比較)	C o	なし	3 / 1	0 . 8	0 . 4	9 . 6
8	"	あり	3 / 1	0 . 4	0 . 1	0 . 2
9 (比較)	C o / N i / C r	なし	3 / 1	0 . 7	0 . 3	2 . 7
1 0	"	あり	3 / 1	0 . 4	0 . 1	0 . 1

表 1 に示される結果から、本発明の効果があ
きらかである。

出願人 ティーディーケイ株式会社
代理人 弁理士 石 井 陽 一